

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-131215

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C23C 14/06
B23B 27/14

(21)Application number : 09-312816

(71)Applicant : HITACHI TOOL ENG LTD
BALZERS AG

(22)Date of filing : 29.10.1997

(72)Inventor : BRAENDLE HANS DR
SHIMA NOBUHIKO

(54) COATED HARD TOOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the adhesion of hard coating by specifying the ratio of the diffraction intensity between the (200) plane and the (111) plane in the X-ray diffraction of compd. coating of TiAl and third components, composing the third components of Si or the like and interposing a metallic alloy layer with a specified thickness composed of Ti, TiAl or TiAl and third components between the substrate hard alloy and the coating film.

SOLUTION: In the case, as the third components, one or more kinds among Si, Zr, Hf, Y, Nb, Nd and Cr are added, the oxidation-resistance of the coating film is improved. When the diffraction intensities of the (200) plane and the (111) plane are respectively defined as I (200) and I (111), the ratio of I (200)/I (111) is regulated to ≥ 1 . In the case of < 1 , the peeling of the coating film is induced in cutting with an insert made of cemented carbide relatively high in cutting stress or the like. The thickness of the metallic layer to be interposed between the substrate and the coating film is regulated to 2 to 1000 nm. In the case of \leq the lower limit, it has no effect on the improvement of its adhesion, and in the case of $>$ the upper limit, slippage is generated in the metallic layer, and the coating film is made easy to peel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	N
B 2 3 B 27/14		B 2 3 B 27/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-312816	(71) 出願人	000233066 日立ツール株式会社 東京都江東区東陽4丁目1番13号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月29日	(71) 出願人	590000031 バルツェルス アクチェンゲゼルシャフト リヒテンシュタイン国、エフエル 9496 バルツェルス (番地なし)
		(72) 発明者	ハンス ブレンドル リヒテンシュタイン国、エフエル 9496、 バルツェルス バルツェルス アクチェ ンゲゼルシャフト内
		(74) 代理人	弁理士 櫛淵 昌之 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 被覆硬質工具

(57) 【要約】

【課題】 T i A l 系化合物を被覆した工具において、残留する高い圧縮応力に起因する皮膜の密着性に問題があり、その皮膜の圧縮応力を制御することにより一層皮膜の密着性は向上させることを目的とする。

【解決手段】 T i A l 系化合物を被覆した工具において、該 T i A l 及び第三成分の化合物皮膜の X 線回折における (2 0 0) 面の回折強度を I (2 0 0)、(1 1 1) 面の回折強度を I (1 1 1) とした場合に I (2 0 0) / I (1 1 1) の比が 1 以上であり、第三成分は S i、Z r、H f、Y、N b、N d、C r の 1 種もしくは 2 種以上であり、かつ基体硬質合金と該 T i A l 及び第三成分の化合物皮膜の間に 2 n m から 1 0 0 0 n m の厚さを有する T i もしくは T i A l と第三成分よりなる金属合金層を介在させることにより構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ti/Al の原子比率が $95/5$ から $25/75$ の Ti と Al 及び第三成分からなる窒化物、炭窒化物、炭窒酸化物、窒硼化物、炭窒硼化物の単層もしくは二種以上を多層に被覆した被覆硬質工具において、該 $TiAl$ 及び第三成分の化合物皮膜の X 線回折における (200) 面の回折強度を $I(200)$ 、 (111) 面の回折強度を $I(111)$ とした場合に $I(200)/I(111)$ の比が 1 以上であり、第三成分は Si 、 Zr 、 Hf 、 Y 、 Nb 、 Nd 、 Cr の 1 種もしくは 2 種以上であり、かつ基体硬質合金と該 $TiAl$ 及び第三成分の化合物皮膜の間に 2nm から 1000nm の厚さを有する Ti 、 $TiAl$ 若しくは $TiAl$ と第三成分よりなる金属合金層を介在させたことを特徴とする被覆硬質工具。

【請求項 2】 請求項 1 記載の被覆硬質工具において、基体が超硬合金製インサートであることを特徴とする被覆硬質工具。

【請求項 3】 請求項 1 記載の被覆硬質工具において、基体が高速度鋼製のエンドミルまたはドリルであることを特徴とする被覆硬質工具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本願発明は、皮膜の密着性に優れ、その結果優れた耐摩耗性を有する被覆硬質合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、 TiN 、 $TiCN$ 等の皮膜が汎用的、かつ、一般的であったが、近年、 Ti に Al を含有させ、耐摩耗性・耐酸化性を向上させる研究がなされ、特開平 8-267306 号公報には、 Al の添加効果を認める事例も種々存在する。しかしながら、これらの事例は皮膜に Al を添加することにより、皮膜の耐酸化性、耐摩耗性といった皮膜そのものの改善が行われたにすぎない。また、 $TiAlN$ 皮膜の密着性を改善する方法として、同号公報にみられるように、 TiN 皮膜を下地に用いることも提案されているが、十分な密着性を得るには至っていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 最近では、切削を高効率化する傾向が強く、切削速度ならびに切削送りは増加する傾向にある。このような場合工具寿命を支配する因子としては、皮膜の耐摩耗性、耐酸化性よりも皮膜の密着性が極めて重要なものとなる。前記 Al を添加した皮膜は一般に残留圧縮応力が高く、その結果皮膜の密着性が十分満足されるものでなく、この様な高能率な切削加工においては、しばしば皮膜が剥離し工具の寿命、信頼性を損なう結果となっている。さらに高速切削においてはさらに皮膜の耐酸化性を向上せしめる必要があるがいまだ十分な効果は認められていない。従って、この様な

高能率切削においても、長寿命でかつ安定した切削を実現するためには、皮膜の密着性をさらに高める必要がある。一方、密着性を向上させるために、密着性を劣化させる根本原因である皮膜の残留圧縮応力そのものを低減させる研究もなされてはいるが、いまだ十分な効果を見るに至っていないのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは皮膜の密着性を改善すべく鋭意研究を重ねた結果、耐酸化性の向上に対して第三成分を添加した $TiAl$ を含有する高い圧縮応力を有する硬質皮膜の下に軟らかい金属の皮膜を介在させることにより、 Al を含有する硬質皮膜の高い圧縮応力は吸収緩和され、結果硬質皮膜の密着性を著しく改善できる知見を得るに至った。

【0005】 皮膜に高い圧縮応力が存在する場合には、皮膜と基体硬質合金の界面にこの圧縮応力に起因する高い剪断応力が作用し、この剪断応力が皮膜の密着性を損なう要因であり、これを緩和、もしくは除去することが皮膜の密着性を向上させる結果となることを示唆するものである。つまり、高い圧縮応力を有する皮膜と基体硬質合金の間に比較的軟らかい層を介在させることにより、この比較的軟らかい皮膜が高い圧縮応力に起因して界面に発生する剪断応力を吸収、緩和したものと考えられる。また、前述したように、 Ti の窒化物等を介在させる事例もあるが、 Ti の金属層を用いた場合より応力の緩和に対して効果的である。金属層は吸収エネルギーが高くまたヤング率が低いため転位が移動し易く皮膜の応力緩和に対しより効果的を発揮するものと考えられる。一方、 Al を含有させた Ti の窒化物等を用いた方が密着性の向上に対してはより優れた効果を発揮することが認められる。これは、基体硬質合金の表面に空気中に置いておいたときに必ず形成される僅かな酸化層が存在すると皮膜の密着性は著しく劣化するが、下地として形成される皮膜中に Al が少量存在することによりコーティング開始時に、この酸化層を還元するテルミット反応が起き酸化層を除去し皮膜の密着性を著しく改善する結果をもたらす。これは Al の酸化物は生成自由エネルギーが低く極めて形成されやすいため基体表面の酸化層の酸素と Al のイオンが反応して皮膜内に酸化物を形成し、基体表面の酸化層を除去する原理に基づくものである。

【0006】 皮膜そのものの残留圧縮応力はコーティング条件に強く依存する。一般にイオンのエネルギーが低い条件下のコーティングにおいては、皮膜の残留圧縮応力は低い結果となり、反対にイオンのエネルギーが高い条件下のコーティングにおいては、皮膜の残留圧縮応力は高くなる。イオンのエネルギーを決定するのは主に基体に付与するバイアス電圧と真空度である。本発明者らの研究によれば皮膜は残留応力が低い場合には X 線回折において皮膜は (200) に配向する傾向にある。ま

た、Ti と Al の比がことなる Ti Al の化合物を多層にすることにより、残留圧縮応力はさらに 1 0 % から 3 0 % 低いものとなる。以上の結果、切削の高能率化に対し一刃あたりの送り量が比較的大きく、切削応力の高い超硬合金製インサートの重断続切削において、また同様に高速度鋼製エンドミル切削、ドリル切削において、皮膜の剥離は抑制され、安定した切削加工の実現が可能となった。

【0 0 0 7】耐酸化性の改善に対し種々の第三成分の添加を試みた結果 Si、Hf、Y、Zr、Cr、Nb、Nd においてこれら第三成分は Ti Al N の皮膜の結晶粒界に偏析し粒界での酸素の拡散を抑制することが明らかになり、皮膜の耐酸化性が著しく向上する結果となった。

【0 0 0 8】次に数値を限定した理由を述べる。硬質層においては、Al の含有率は 5 % を下まわると、Al の添加効果が認められず皮膜の耐摩耗性並びに耐酸化性は向上せず、7 5 % を越えて含有させると Al N としての特性に近すぎ硬さが低下し皮膜の耐摩耗性を損なう結果となるため、Ti / Al 比は 9 5 / 5 から 2 5 / 7 5 とした。I (2 0 0) / I (1 1 1) の比は 1 以下の場合

は残留圧縮応力が 3 G P a 以上になり、比較的切削応力

の高い超硬合金製インサートでの切削あるいは、高速度鋼製エンドミルでの切削においては、皮膜の剥離を誘発する場合があります 1 以下とした。また、この介在させる金属層の厚さは 2 n m 以下であると応力緩和つまり皮膜の密着性の改善に効果がなく、1 0 0 0 n m を越えると金属層内ですべりが発生し皮膜が容易に剥離する結果となるため、2 n m から 1 0 0 0 n m とした。

【0 0 0 9】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。高速度鋼製エンドミルを用いて、小型アーキオンプレーティング装置を用い表 1 に示す条件において、本発明例のコーティングは 3 元系の金属ターゲット（金属元素は Ti、Al に加え、Si、Hf、Y、Nb、Nd、Zr の元素を添加して製作したターゲットを用いた。）を使用して本発明例 1 ～ 8 を製作した。比較例 9 ～ 1 2 は Ti 又は Ti Al のターゲットを用いてコーティングを行い被覆高速度鋼製エンドミルを製作した。また、合金金属層のコーティングにおいては、窒素ガスの導入を止めて行った。

【0 0 1 0】

【表 1】

試料 番号		コーティング条件		皮膜	皮膜	I(200) / I(111)	折損時の 切削長 (m)
		バイアス 電圧(V)	真空度 mbar	第 1 層 金属層	第 2 層 硬質層		
本 発 明 例	1	70	1×10^{-2}	Ti 3nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Si _{0.1} N	4.6	55.6
	2	↑	↑	Ti 100nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Hf _{0.1} N	5.8	65.6
	3	↑	↑	Ti 850nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Y _{0.1} N	8.9	55.9
	4	↑	↑	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nb _{0.1} 100nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nb _{0.1} N	11.5	59.8
	5	↑	↑	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nd _{0.1} 100nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nd _{0.1} N の交互 15 層	2.4 13.2	60.3
	6	↑	↑	Ti _{0.7} Al _{0.2} Zr _{0.1} 100nm	Ti _{0.7} Al _{0.2} Zr _{0.1} N Ti _{0.5} Al _{0.4} Zr _{0.1} N の交互 30 層	3.8 12.2	62.5
	7	↑	↑	Ti _{0.7} Al _{0.1} Nb _{0.2} 500nm	Ti _{0.7} Al _{0.1} Nb _{0.2} N	7.3	62.8
	8	↑	↑	Ti _{0.4} Al _{0.4} Nb _{0.2} N 100nm	Ti _{0.4} Al _{0.4} Nb _{0.2} N	8.1	58.2
比 較 例	9	300	↑	free	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.9	18.8
	10	↑	↑	free	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.2	5.5
	11	↑	↑	TiN 0.1μ	↑	0.5	4.4
	12	↑	↑	TiN 1.0μ	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.7	15.3

【0011】得られたエンドミルで次の切削条件にて切削テストを行い、折損するまで切削を行った。折損が発生した時点の切削長も表 1 に併記する。

エンドミル φ16mm 4 枚刃
被削材 SUS304
切削速度 40m/min
送り 0.12mm/刃
切り込み 16mm x 4mm
切削油 なし

【0012】表 1 より明らかなように、本発明例 1～8 では、金属層又は合金金属層を介在させているため皮膜が良く密着しているためステンレス鋼の切削においても皮膜の剥離が少なく、長い距離切削でき、また皮膜を (200) に配向させているため耐摩耗性も十分に安定な切削が実現出来た。特にステンレス鋼を切削したときに生じる境界部での損傷は、第三元素を添加することにより耐酸化性を向上させしめたのでより低減させることが出来たものである。また、比較例では切削距離 4～1

0 m程度で折損しているが、いずれも剥離から小さなチップングを生じ、次第に大きくなって折損に至ったものであった。

【0013】次に、表2に示すコーティング条件でJIS P40相当の超硬合金製インサートに本発明例13～20と比較例21～24のコーティングを行い、以下の切削条件にてフライス切削を行い、皮膜が剥離するまでの切削長を求めた。本試験では皮膜に剥離が発生すると超硬合金製インサートはすぐに欠損に至る。また、皮膜の厚さは3.0 μm に統一した。表2に剥離発生（欠

損）に至るまでの切削長を併記した。

インサート JIS P40相当 SEE 42

被削材 SKD61 HRC 42

切削速度 160 m/min

送り 0.1 mm/刃

切り込み 2 mm

切削方式 乾式(Dry)

【0014】

【表2】

試料 番号		コーティング条件		皮膜			切削寿命 (m)
		バイアス 電圧(V)	真空度 mbar	金属層	I(200)/ I(111)	硬質層	
本 発 明 例	1	70	1 x 10 ⁻²	Ti 3nm	7.4	Ti _{0.5} Al _{0.4} Si _{0.1} N	7.45
	2	↑	↑	Ti 100nm	12.5	Ti _{0.5} Al _{0.4} Hf _{0.1} N	9.21
	3	↑	↑	Ti750nm	15.6	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nb _{0.1} N	8.59
	4	↑	↑	Ti _{0.9} Al _{0.1} 100nm	11.3	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nd _{0.1} N	10.23
	5	↑	↑	Ti _{0.8} Al _{0.1} Cr _{0.1} 50nm	3.2 7.4	Ti _{0.8} Al _{0.1} Cr _{0.1} N Ti _{0.5} Al _{0.4} Cr _{0.1} N の交互 30 層	9.45
	6	↑	↑	Ti _{0.8} Al _{0.1} Y _{0.1} 100nm	1.7 9.1	Ti _{0.8} Al _{0.1} Y _{0.1} N Ti _{0.5} Al _{0.4} Y _{0.1} N の交互 50 層	8.78
	7	↑	↑	Ti _{0.5} Al _{0.5} 100nm	6.7	Ti _{0.5} Al _{0.4} Si _{0.1} N	10.42
	8	↑	↑	Ti _{0.5} Al _{0.5}	22.3	Ti _{0.3} Al _{0.6} Si _{0.1} N	10.22
比 較 例	9	300	↑	Free	0.56	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.66
	10	↑	↑	Free	0.31	Ti _{0.7} Al _{0.3} N Ti _{0.5} Al _{0.5} N の交互 15 層	0.78
	11	↑	↑	TiN 0.1 μ	0.22	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	1.21
	12	↑	↑	TiN 1.0 μ	0.37	↑	1.87

【0015】表2より明らかなように、金属層又は合金金属層を介在させ、かつ、皮膜が(200)に配向している本発明例では、被覆インサートは皮膜の密着性が良

好でHRC 42程度の高硬度の鋼のフライス加工においても極めて安定した切削を実現するものである。また、フライス切削では食い付き時の衝撃により剥離やチップ

ングが生じやすいが、本発明例では少なく良好な結果が得られた。また、エンドミルやドリルと異なりスローアウェイインサートでは切削負荷に伴う切削温度が高くなる傾向にあり、耐酸化性の高い元素が長寿命となった。

【0016】更に、表3に示すコーティング条件にて高速度鋼製ドリルに本発明例25～29、並びに比較例30～32に示すコーティングを行い、以下に示す切削諸元で試験を行った。本実施例においても硬質層の膜厚は3.0 μ とした。

ドリル $\Phi 6\text{mm}$ 2枚刃

被削材 SCM440
切削速度 40m/min
送り 0.13mm/rev
穴深さ 15mm
切削方式 湿式(Wet)

表3に、皮膜に剥離が発生し折損に至る寿命までの切削長を併記する。

【0017】

【表3】

試料 番号	コーティング層				折損に至る 穴明け数
		金属層	硬質層	I(200)/I(111)	(ケ)
本 発 明 例	1	Ti _{0.9} Al _{0.1} 5nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Y _{0.1} N	7.5	445
	2	Ti _{0.9} Al _{0.1} 50nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Si _{0.1} N	8.3	468
	3	Ti _{0.9} Al _{0.1} 800nm	Ti _{0.5} Al _{0.4} Nb _{0.1} N	7.5	415
	4	Ti _{0.8} Al _{0.1} Nd _{0.1} 400nm	Ti _{0.8} Al _{0.1} Nd _{0.1} N Ti _{0.5} Al _{0.4} Nd _{0.1} N の交互15層	2.3 10.9	521
	5	Ti 50nm	Ti _{0.4} Al _{0.4} Nb _{0.2} N	8.5	543
比 較 例	6	Free	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.56	85
	7	Free	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.24	88
	8	TiN 1.0 μ	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	0.67	57

【0018】表3より明らかなように、ドリルのように連続的な切削を含む工具では、金属層又は合金金属層を介在させて良く密着し、耐摩耗性を有すると共に耐酸化性に優れる元素を添加したものがより有効であった。い

【0019】次に、切削では耐酸化性が相乗効果的にし

を含む皮膜を先の実施例同様にコーティングし、900℃、大気中で1時間酸化させた。その時に形成した酸化層の厚さを断面観察にて測定した。その結果を表4に示す。

【0020】

【表4】

	皮 膜	酸化層厚さ (ミクロン)
本 発 明 例	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.1}\text{N}$	1.2
	$\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.3}\text{N}$	0.7
	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{N}$	1.5
	$\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.4}\text{Zr}_{0.3}\text{N}$	1.0
	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.1}\text{N}$	1.3
	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{N}$	0.9
	$\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.4}\text{Y}_{0.3}\text{N}$	0.6
	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.45}\text{Nb}_{0.05}\text{N}$	1.5
	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Nb}_{0.1}\text{N}$	1.0
	$\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.4}\text{Nd}_{0.3}\text{N}$	0.7
比 較 例	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	3.2
	$\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$	2.7
	Ti N	5
	Ti CN	5

20

【0021】耐酸化性は、その目安として表面から酸化される厚さで現した。酸化が膜の内部まで進行すると酸化により体積膨張が生じ膜は剥がれるか、切削により持ち去られてしまう。そのため酸化を表面近傍のみに食い止められれば表面は酸化物となるが内部は緻密な膜が維持されているため、工具としては十分な機能を有するものとなる。特に、Y、Si、Nbでその効果が顕著であった。

【0022】

【発明の効果】上記説明したように、皮膜の密着性を基

体—皮膜間に金属又は合金金属層を設け、皮膜に残留する応力を低減することにより、プライス切削、エンドミル、ドリル等で作用する食い付き時の衝撃にも十分な密着性を保つことができ、皮膜本来の耐摩耗性を発揮することができ、また、その皮膜は配向性をI(200)/I(111)比を1以上に制御し、それに第三成分を添加することにより、衝撃に耐え、こすり摩耗に優れた耐摩耗性を発揮するとともに耐酸化性に優れた皮膜とすることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 島 順彦
千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール
株式会社成田工場内